

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 621.039.333:669.85/.86

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ на  
2013 год

#### ПО ТЕМЕ:

Термодинамическое обоснование возможности внутригруппового разделения Pr и Nd в хлоридных  
расплавах на жидкометаллических галлий-оловянных электродах

(Разделение компонентов ОЯТ)

(Заключительный)

Зав.кафедрой

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

проф., д.х.н. Рычков В.Н.

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

проф., д.х.н. Ямщиков Л.Ф.

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

аспирант, Мельчаков С.Ю.

Екатеринбург 2013

## Реферат

Отчет 23 с., 11 рис., 3 табл., 10 источников.

1. ФИО автора (ов): Мельчаков С.Ю., Ямщиков Л.Ф., Поздеев П.А. (студент),  
Русаков М.А. (студент)  
(Melchakov S.Yu., Yamshchikov L.F., Pozdeev P.A., Rusakov M.A.)

2. Аннотация:

Объектом исследования являются жидкометаллические двухфазные (Ж+ИМС) и гомогенные сплавы празеодима и неодима с эвтектическим расплавом *Ga-Sn*. Цель работы – определение термодинамических характеристик празеодима и неодима в эвтектических сплавах *Ga-Sn* в температурном диапазоне 573 - 1073 К. В отчете проведен анализ литературных данных об активности, коэффициентах активности и растворимости празеодима и неодима, в индивидуальных галлии и олове. Отдельная глава посвящена анализу литературных данных о термодинамических характеристиках празеодима и неодима в сплавах с индием и висмутом, так как в изучаемом температурном интервале эти сплавы могут быть использованы в качестве электродов сравнения.

(Objects of the study are two-phase and homogeneous liquid alloys of praseodymium and neodymium with Ga-Sn eutectic melt. The purpose of investigation is determination of thermodynamic properties of praseodymium and neodymium in the eutectic Ga-Sn alloys at the temperature range 573 1073 K. The report analyzed the published data on the activity, activity coefficient and solubility of praseodymium and neodymium, in gallium and tin. Separate chapter contains analysis of published data on the thermodynamic characteristics of alloys of praseodymium and neodymium with indium and bismuth because such alloys are suitable as reference electrodes at investigated temperatures.)

3. Ключевые слова:

ПРАЗЕОДИМ, НЕОДИМ, ГАЛЛИЙ, ОЛОВО, ЛЕГКОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА, АКТИВНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ, РАСТВОРИМОСТЬ, МЕТОД ЭДС.

(PRASEODYMIUM, NEODYMIUM, GALLIUM, TIN, LOW MELTING EUTECTIC ALLOYS, ACTIVITY, ACTIVITY COEFFICIENT, SOLUBILITY, THE EMF METHOD)

4. Тема отчета: Термодинамическое обоснование возможности внутригруппового разделения *Pr* и *Nd* в хлоридных расплавах на жидкометаллических галлий-оловянных электродах (Thermodynamic basis of intragroup separation of Pr and Nd in the chloride melts employing liquid gallium-tin electrodes)

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	5
1 Литературный обзор	5
2 Методики определения термодинамических характеристик	7
2.1 Измерение ЭДС гальванических элементов	8
2.2 Определение растворимости РЗМ в галлий-оловянных сплавах	8
3 Методическая часть	9
3.1 Схемы экспериментальных ячеек	9
3.2 Приготовление эвтектического сплава и требования к металлам	11
3.3 Приготовление электролитов	11
3.4 Методика растворения проб и химический анализ	12
4 Определение термодинамических характеристик Pr в Ga-Sn сплаве	12
4.1 Выбор электрода сравнения	12
4.2 Определение активности Pr методом ЭДС	15
4.3 Определение растворимости Pr	16
4.4 Расчет коэффициентов активности	17
5 Определение термодинамических характеристик Nd в Ga-Sn сплаве	17
5.1 Выбор электрода сравнения	17
5.2 Определение активности Nd методом ЭДС	19
5.3 Определение растворимости Nd	20
5.4 Расчет коэффициентов активности	20
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	22
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	23

## ВВЕДЕНИЕ

Будущее атомной энергетики связывают с реакторами на быстрых нейтронах, позволяющих значительно увеличить выгорание топлива, расширить воспроизводство делящихся материалов. Для ускоренной переработки высокооблученного маловыдержанного топлива реакторов на быстрых нейтронах разрабатываются безводные методы регенерации, в том числе электрохимические, с использованием термически- и радиационностойких солевых и металлических расплавов. Жидкое состояние металла и соли при относительно невысоких температурах позволяет наиболее просто решить важную для радиохимической технологии задачу разделения фаз, снизить техногенную нагрузку на окружающую среду и подготовить ядерные отходы для надежного их дальнейшего захоронения. В качестве металлов, пригодных для выполнения этой задачи, традиционно рассматривают легкоплавкие металлы третьей группы и композиции на их основе.

Ранее нами были исследованы термодинамические характеристики празеодима в эвтектических сплавах *Ga-In* в интервале температур 573-1073 К [1, 2]. Сравнивая данные о растворимости лантаноидов в *Ga-In* эвтектических сплавах, нами были сделаны выводы о возможности их разделения. Однако широкое применение в промышленности эвтектические сплавы галлия с индием могут не найти за счет высокой стоимости на рынке индивидуальных металлов. Поэтому для снижения себестоимости сплавов предлагается заменить индий на олово. Подобная замена целесообразна, поскольку было показано [2], что редкоземельные металлы в эвтектических сплавах преимущественно взаимодействуют с галлием. Таким образом, объектом исследования настоящей работы являются жидкометаллические двухфазные и гомогенные сплавы празеодима и неодима с эвтектическим расплавом *Ga-Sn*. Целью данного исследования является определение термодинамических характеристик празеодима и неодима в эвтектических сплавах *Ga-Sn* в температурном диапазоне 573 – 1073 К. Степень внедрения полученных данных – полученные термодинамические данные позволят обосновать разработку процесса глубокого фракционирования ядерных отходов в системе «хлоридная соль – жидкий металл» методами пироэлектрохимических технологий в галогенидных расплавах с использованием биметаллических расплавов на основе галлия для достижения возврата в цикл 99,99 % ядерных материалов и подготовки отходов к окончательному захоронению.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 Литературный обзор

В данной главе приводятся литературные данные о термодинамических характеристиках неодима и празеодима с индием и висмутом, так их сплавы в интервале температур 573 – 1073 К [3] не имеют фазовых переходов, и могут быть использованы в качестве электродов сравнения при определении активности редкоземельных металлов (РЗМ) в галлий оловянных-сплавах эвтетического состава. Сведения о термодинамических характеристиках сплавов неодима и празеодима с индивидуальными галлием и оловом были получены ранее исследователями в узких интервалах температур. Данных о термодинамических свойствах РЗМ в бинарных сплавах на основе Ga-Sn эвтектических сплавов нами обнаружены не были.

Обзор литературных данных по термодинамическим характеристикам *Pr* и *Nd* в сплавах с галлием, оловом, индием и висмутом приведен в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Термодинамические характеристики сплавов РЗМ с *In* и *Bi*

Т/д харак-ка	$y = f(T)$	Интервал температур, К	источник
Сплавы празеодима			
$E_{Pr-PrBi_2}$ , В	$E = 0,8961 - 0,2139 \times 10^{-3} \times T$	648-983	[4]
$E_{Pr-PrIn_3}$ , В	$E = 0,7914 - 0,2927 \times 10^{-3} \times T$	573-1073	[2]
$\lg a_{Pr(Bi)}$	$\lg a_{\alpha-Pr(Bi)} = 3,2317 - 13350/T$	648-983	[4]
$\lg a_{Pr(In)}$	$\lg a_{\alpha-Pr(In)} = 4,722 - 12674/T$	648-973	[4]
$\lg a_{Pr(In)}$	$\lg a_{\alpha-Pr(In)} = 4,773 - 12742/T$	675-975	[5]
$\lg a_{Pr(In)}$	$\lg a_{\alpha-Pr(In)} = 4,425 - 11965/T$	573-1073	[1, 2]
Сплавы неодима			
$E_{Nd-NdBi_2}$ , В	$E = 0,9020 - 0,2160 \times 10^{-3} \times T$	673-973	[4]
$E_{Nd-NdIn_3}$ , В	$E = 0,8079 - 0,2824 \times 10^{-3} \times T$	673-973	[4]
$\lg a_{Nd(Bi)}$	$\lg a_{\alpha-Nd(Bi)} = 3,2665 - 13640/T$	673-973	[4]
$\lg a_{Nd(In)}$	$\lg a_{\alpha-Nd(In)} = 4,271 - 12218/T$	673-973	[4]

Таблица 2 – Термодинамические характеристики сплавов  $\alpha$ -Pr с Ga и Sn

Me	Т/д харак-ка	$y = f(T)$	$\Delta T, K$	источник
Ga	lg a	$\lg a_{\alpha\text{-Pr(Ga)}} = 5,765 - 15309/T$	663-973	[6]
		$\lg a_{\alpha\text{-Pr(Ga)}} = 6,078 - 15863/T$	675-975	[7]
Ga	lg $\gamma$	$\lg \gamma_{\alpha\text{-Pr(Ga)}} = 3,982 - 13178/T$	663-800	[6]
		$\lg \gamma_{\alpha\text{-Pr(Ga)}} = 5,334 - 13572/T$	675-975	[7]
Ga	lg X	$\lg X_{\text{Pr(Ga)}} = 0,740 - 2130/T$	400-800	[4]
		$\lg X_{\text{Pr(Ga)}} = 0,744 - 2291/T$	675-975	[7]
Sn	lg $\gamma$	$\lg \gamma_{\alpha\text{-Pr(Sn)}} = 2,618 - 11220/T$	993-1103	[4]
Sn	lg X	$\lg X_{\text{Pr(Sn)}} = 1,413 - 3000/T$	993-1103	[4]

Таблица 3 – Термодинамические характеристики сплавов  $\alpha$ -Nd с Ga и Sn

Me	Т/д харак-ка	$y = f(T)$	$\Delta T, K$	источник
Ga	lg a	$\lg a_{\alpha\text{-Nd(Ga)}} = 5,438 - 14965/T$	673-973	[8]
		$\lg a_{\alpha\text{-Nd(Ga)}} = 6,096 - 15768/T$	675-975	[9]
Ga	lg $\gamma$	$\lg \gamma_{\alpha\text{-Nd(Ga)}} = 5,613 - 13685/T$	675-975	[9]
Ga	lg X	$\lg X_{\text{Nd(Ga)}} = 0,900 - 2250/T$	400-800	[4]
		$\lg X_{\text{Nd(Ga)}} = 0,483 - 2083/T$	675-975	[9]
Sn	lg a	$\lg a_{\alpha\text{-Nd(Sn)}} = 3,964 - 14024/T$	673-973	[4]
Sn	lg $\gamma$	$\lg \gamma_{\alpha\text{-Nd(Sn)}} = 3,1596 - 12422/T$	773-973	[4]
Sn	lg X	$\lg X_{\text{Nd(Sn)}} = 0,8044 - 1602/T$	773-973	[4]

Приведенные данные носят справочный характер и будут частично использованы далее при определении термодинамических свойств РЗМ в галлий-оловянных сплавах эвтектического состава.

## 2 Методики определения термодинамических характеристик

Для определения термодинамических характеристик нами предложено проведение прямых измерений активности и растворимости неодима и празеодима в изучаемом легкоплавком бинарном сплаве. Связь между термодинамическими характеристиками описывается зависимостью (1):

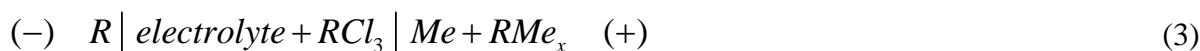
$$a = \gamma \times X, \quad (1)$$

где  $a$  – активность,  $\gamma$  – коэффициент активности,  $X$  – растворимость изучаемого металла в сплаве. Зависимость (1) может быть преобразована в выражение (2) логарифмированием обеих частей:

$$\lg a = \lg \gamma + \lg X; \quad (2)$$

Таким образом, значения коэффициентов активности могут быть рассчитаны, при условии, что известны активность и растворимость целевого металла в исследуемом сплаве. Растворимость определяется методом прямого химического анализа сплава, отобранного при фиксированной температуре. Активность - может быть измерена методом ЭДС, являющимся надежным и достоверным при определении термодинамических величин [4].

Для определения активности потенциалопределяющего компонента в сплаве обычно измеряют в некотором интервале температур ЭДС гальванического элемента (3), в котором жидкометаллический расплав соответствует двухфазной области (Ж+ИМС)  $\equiv (Me + RMe_x)$ , где  $RMe_x$  – интерметаллическое соединение, находящееся в равновесии с легкоплавким металлом ( $Me$ ) на диаграмме состояний сплава, а электродом сравнения служит металлический  $R \equiv Pr, Nd$ .



Активность металла связана с ЭДС ( $E_1$ ) гальванического элемента (3) и изменением парциальной энергии Гиббса металла в сплаве соотношением (4):

$$-nFE_1 = \Delta \bar{G}_R = RT \ln a_{R(Me)}, \quad \text{Дж/моль} \quad (4)$$

где:  $n$  - валентность ионов  $R$  в электролите;

$F = 96484,56$  Кл/моль - постоянная Фарадея;

$R = 8,31441$  Дж/моль·К - универсальная газовая постоянная.

Температурная зависимость  $E_1 = f(T)$  гальванического элемента (3) в ограниченном интервале температур, как правило, адекватно описывается линейным уравнением:

$$E_1 = a_1 + b_1 T, \text{ В} \quad (5)$$

## 2.1 Измерение ЭДС гальванических элементов

Измерение ЭДС гальванических элементов в настоящей работе проводили в два этапа. На первом этапе измерялась разность потенциалов гальванического элемента (3) между редкоземельным металлом и электродом сравнения (электрод подбирался таким образом, чтобы во всем интервале температур он не претерпевал изменения фазового состава) (рисунок 1а). На втором этапе проводили измерения разности потенциалов между исследуемым галлий-оловянным сплавом, содержащим заданное количество РЗМ, и электродом сравнения (рисунок 1б). Расчет потенциала галлий-оловянного сплава относительно металлических  $Nd$  и  $Pr$  проводили математически. Такое разделение эксперимента обусловлено высокой скоростью коррозии индивидуальных редкоземельных металлов в расплавах хлоридов щелочных металлов. Активность РЗМ в сплавах принимает низкие значения, что позволяет проводить измерения длительное время, пренебрегая процессами коррозии.

За время эксперимента ЭДС гальванического элемента (3) в заданном интервале температур (573-1073 К) измеряли многократно с шагом 50 К, с последовательным нагревом/охлаждением ячейки. Измерения ЭДС проводили с использованием высокоомного прецизионного мультиметра Актаком АМ-1038. Потенциалы считывались при условии, что они не изменялись в течение часа более чем на 3 мВ при фиксированной температуре.

## 2.2 Определение растворимости РЗМ в галлий-оловянных сплавах

Растворимость РЗМ в галлий-оловянных сплавах определяли методом высокотемпературного отстаивания на затравке (метод отбора проб). В тигель из оксида бериллия навешивались требуемые количества РЗМ и  $Ga-Sn$  эвтектики, после чего готовился исследуемый сплав при температуре 1073 К, затем при выводе ячейки на требуемую температуру через 5 часов отбирались пробы сплава на химический анализ. В качестве затравки выступал сам редкоземельный металл – образующиеся при охлаждении ИМС лантаноидов, галлия и олова кристаллизуются непосредственно на затравке, не загрязняя объем сплава, из которого происходит



отбор проб. Для достижения наилучших результатов методом высокотемпературного отстаивания было предложено разделить эксперимент на два этапа: высокотемпературный (723 – 973 К) и низкотемпературный (423 – 673 К). Каждый этап проводился как отдельный эксперимент. Целесообразность такого подхода связана с тем, что при температуре 973 К растворимость РЗМ в исследуемых сплавах достигает 9,5 мас.%. При охлаждении до 723 К на дне тигля образуются значимые количества ИМС неодима и празеодима, препятствующие корректному отбору проб.

Растворимость лантаноидов в галлии и олове оценивали по справочным данным для температур 973 и 673 К соответственно [4]. Количество загружаемого РЗМ в эксперимент брали с избытком на 3-5 массовых процентов относительно справочных значений растворимостей в галлии и олове при максимальных температурах эксперимента.

После отбора пробы сплавов растворяли и химически анализировали на массовое содержание в них редкоземельного металла.

### 3 Методическая часть

#### 3.1 Схемы экспериментальных ячеек

На рисунках 1 и 2 приведены схемы экспериментальных ячеек, используемых в экспериментах.

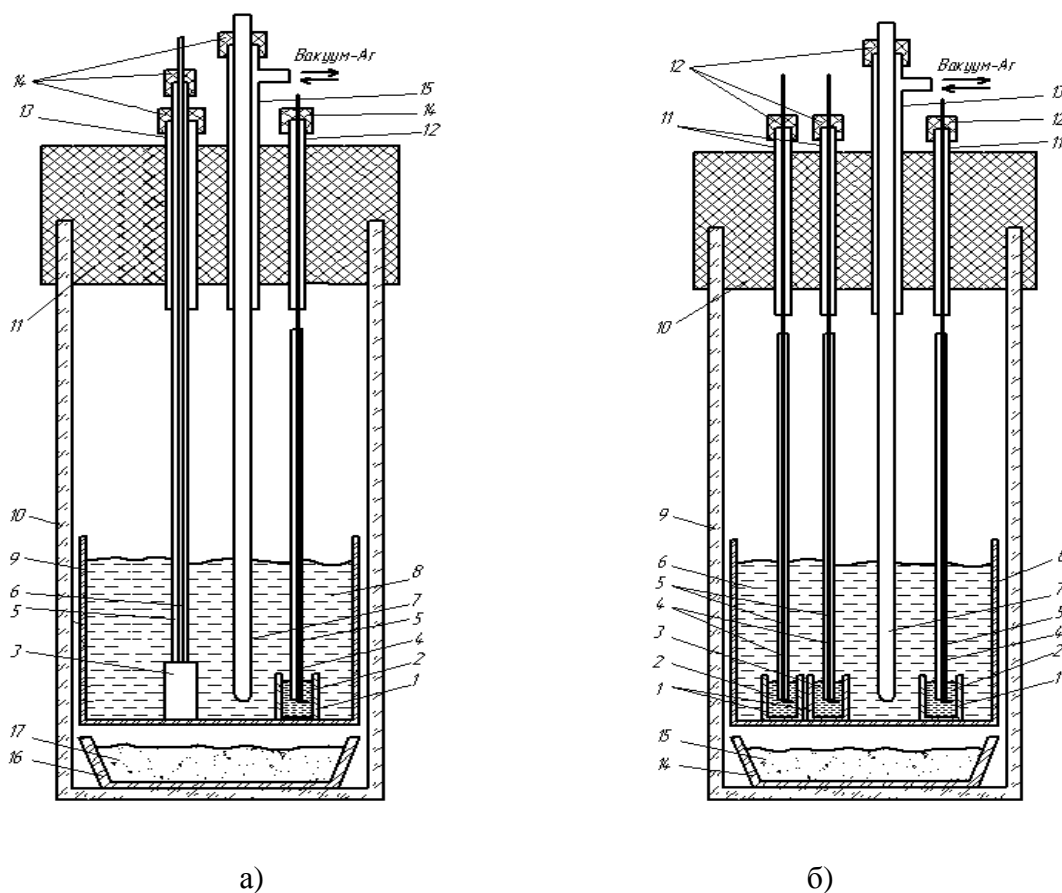
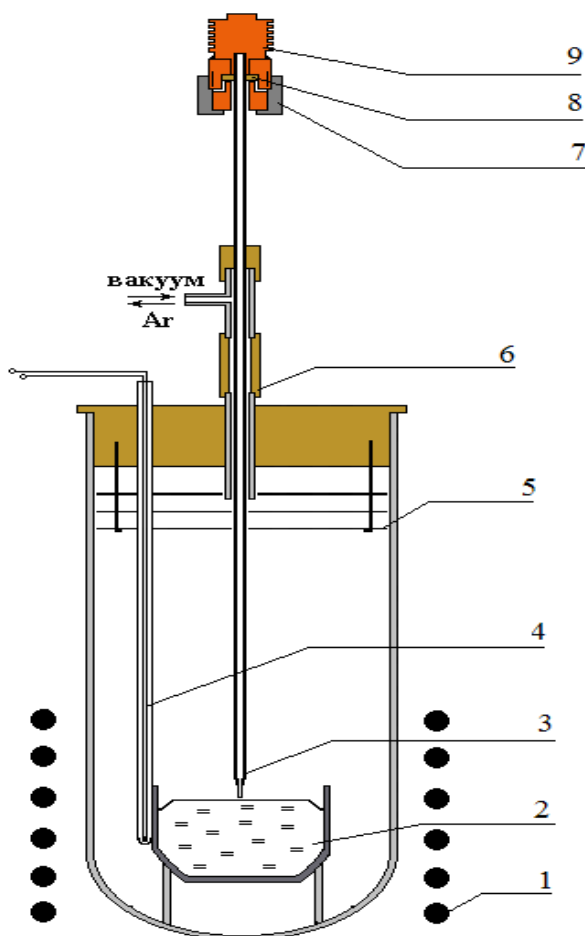


Рисунок 1 - Ячейка для измерений ЭДС гальванических элементов

На рисунке 1а показаны: 1 – тигелек из оксида бериллия; 2 – исследуемый сплав; 3 – металлический электрод сравнения (*Pr* или *Nd*); 4, 6 – токоподводы; 5 – соломка алундовая; 7 – чехол для термопары из оксида бериллия; 8 – электролит; 9 – тигель из оксида бериллия; 10 – корпус ячейки; 11 – герметичная крышка ячейки; 12, 13, 15 – направляющие трубки; 14 – накидные пробки; 16 – алундовый тигель; 17 – геттер из циркониевой стружки. На рисунке 1б изображены: 1 – тигельки из *BeO*; 2 – исследуемые сплавы; 3 – двухфазный жидкометаллический электрод сравнения ( $Me_1 + RMe_{1x}$ ); 4 – токоподводы; 5 – соломка алундовая; 6 – электролит; 7 – чехол термопары из *BeO*; 8 – тигель из *BeO*; 9 – корпус ячейки; 10 – герметичная крышка ячейки; 11, 13 – направляющие трубки; 12 – накидные пробки; 14 – алундовый тигель; 15 – циркониевая стружка в качестве геттера для очистки атмосферы от следов влаги и кислорода



1 – печь сопротивления с контроллером температуры, 2 – исследуемый сплав, 3 – капилляр-пробоотборник, 4 – термопара (тип К) в кварцевом чехле, 5 – теплоотражающие экраны из никеля, 6 – вакуумный шлюз, 7 – стальная гайка, 8 – уплотняющая прокладка из резины, 9 – медный сильфон вакуумного крана, припаянный к медной втулке

Рисунок 2 - экспериментальная ячейка для метода высокотемпературного отжига

### 3.2 Приготовление эвтектического сплава и требования к металлам

В данной работе использовали следующие исходные материалы: галлий металлический (99,9999%) (ТУ 48-4-350-84), олово металлическое (99,999%) (ОВЧ-000), празеодим металлический марки ПрМ-1(ТУ 48-1-215-72), неодим металлический марки НМ-1(ТУ 48-4-205-72).

Эвтектический сплав готовился следующим образом: в инертном (аргоновом) перчаточном боксе MBraun UniLab 1200/780 в предварительно взвешенный фторопластовый стакан (Ф-4) с крышкой на весах загружались галлий (86,5 мас.%) и олово (13,5 мас.%), что соответствует координатам эвтектической точки на диаграмме состояния [3]. Затем стакан переносился на плитку и в течение 1 недели содержимое плавилось при периодическом перемешивании при температуре 125 °С в инертной атмосфере бокса. По истечении недели стакан снимался с плитки, охлаждался до комнатной температуры. Сплав после охлаждения оставался в жидком виде, в гомогенизированной форме, без видимых признаков расслоения и без твердых включений.

При приготовлении к экспериментам все операции с *Ga-Sn* сплавом и РЗМ, и сборка экспериментальных ячеек проводились в инертной атмосфере перчаточного бокса. После извлечения ячеек из бокса они соединялись с газовакуумной системой, функционирующей с системой дополнительной очистки аргона высшего сорта (ГОСТ 10157-79) от кислорода и паров воды.

### 3.3 Приготовление электролитов

Для приготовления электролитов использовались следующие соли: литий хлористый,  $\geq 99\%$  (ROTH), цезий хлористый, ОСЧ 17-2 (ТУ 6-09-3778-82), калий хлористый, ОСЧ 5-4 (ТУ 6-09-3678-74).

Хлорид калия готовили сушкой при температуре 200 °С в течение 12 часов, с последующей плавкой при 800°С, сопровождающейся продувкой хлороводородом в течение 8 часов, и аргоном в течение часа.

Хлорид цезия готовили следующим образом: соль очищалась механически от видимых примесей, сушилась при температуре 200 °С в течение 12 часов, с последующей плавкой при 700°С, сопровождающейся продувкой хлороводородом в течение 8 часов, и аргоном в течение часа.

Хлорид лития готовили в течении 3 дней: 1-ый день – сушка под вакуумом в интервале температур 25 – 100 °С с постепенным нагревом и периодическим встряхиванием, для предотвращения слеживания соли, 2-ой день – продувка хлороводородом в течение 12 часов при температуре 250 °С. 3-ий день расплавление соли и выдержка при температуре 650 °С с продувкой хлороводородом в течение 9 часов, с последующей продувкой аргоном в течение 3 часов.

Приготовленные соли разливали в прокаленные алундовые тигли, остужали под вакуумом до температуры 150 – 200 °С, затем до комнатной температуры в атмосфере аргона и переносили в инертный перчаточный бокс MBraun UniLab 1200/780. После готовили солевые эвтектики  $LiCl-KCl$  и  $LiCl-KCl-CsCl$ , смешивая подготовленные соли в соответствующих пропорциях и расплавляя в печи в атмосфере аргона, с последующим их хранением в перчаточном боксе.

Потенциалоопределяющие ионы ( $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ) задавали в электролит анодным растворением металлических неодима и празеодима соответственно, непосредственно в опыте по измерению ЭДС. После электролиза металлический электрод поднимали из расплава.

### 3.4 Методика растворения проб и химический анализ

После отбора проб при определении растворимости РЗМ в галлий-оловянном сплаве сплавы растворяли. Для этого использовали следующие реактивы: кислота соляная ХЧ (ГОСТ 3118-77), кислота азотная ХЧ (ГОСТ 4461-77), вода дистиллированная. Растворение проводили в смеси концентрированных соляной и азотной кислот, взятых при объемном соотношении 3/1. В такой смеси олово не образует бета-оловянную кислоту, не загрязняя объем раствора нерастворимым осадком. В случае протекания бурной реакции растворения анализируемого сплава, пенообразование подавляли добавлением дистиллированной воды. Растворенные сплавы отдавали на анализ и анализировали на содержание лантаноидов масс-спектрометрическим методом на приборе ELAN 9000 в аккредитованной лаборатории «Аналитический испытательный центр – Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики».

## 4 Определение термодинамических характеристик $Pr$ в $Ga-Sn$ сплаве

Для определения термодинамических характеристик измеряли: 1) методом ЭДС активность празеодима в эвтектическом сплаве галлия с оловом в электролите эвтектического состава на основе  $LiCl-KCl-CsCl$  в интервале температур 573-1073 К; 2) методом высокотемпературного оттаивания (отбора проб) растворимость празеодима в эвтектическом сплаве галлия с оловом в интервале температур 423-1073 К; 3) рассчитывали коэффициенты активности празеодима в эвтектическом сплаве галлия с оловом по уравнению (6):

$$\lg \gamma_{Ln} = \lg a_{Ln} - \lg X_{Ln}. \quad (6)$$

### 4.1 Выбор электрода сравнения

В работе [2] нами приводятся сведения об активности празеодима в индии по данным, полученным классическим методом ЭДС (празеодим-индиевый электрод использовался как электрод сравнения). Анализ диаграмм состояния [3] свидетельствует о возможности использования сплавов РЗМ с висмутом в интервале температур 573 -1073 К в качестве

электродов сравнения. Использование электродов на основе висмута более предпочтительно, т.к. растворимость РЗМ в висмуте на порядок меньше, чем в индии, а сплав находится в тигле под слоем электролита в виде капли. В сплавах (электродах сравнения) празеодима с индием (содержание  $Pr$  – 15 - 20 мас.%) происходит образование губки, которая могла замыкать соседние электроды между собой. Фотография празеодим-индиевого сплава приведена на рисунке 3.



Рисунок 3 – фотография празеодим-индиевого электрода сравнения после эксперимента.

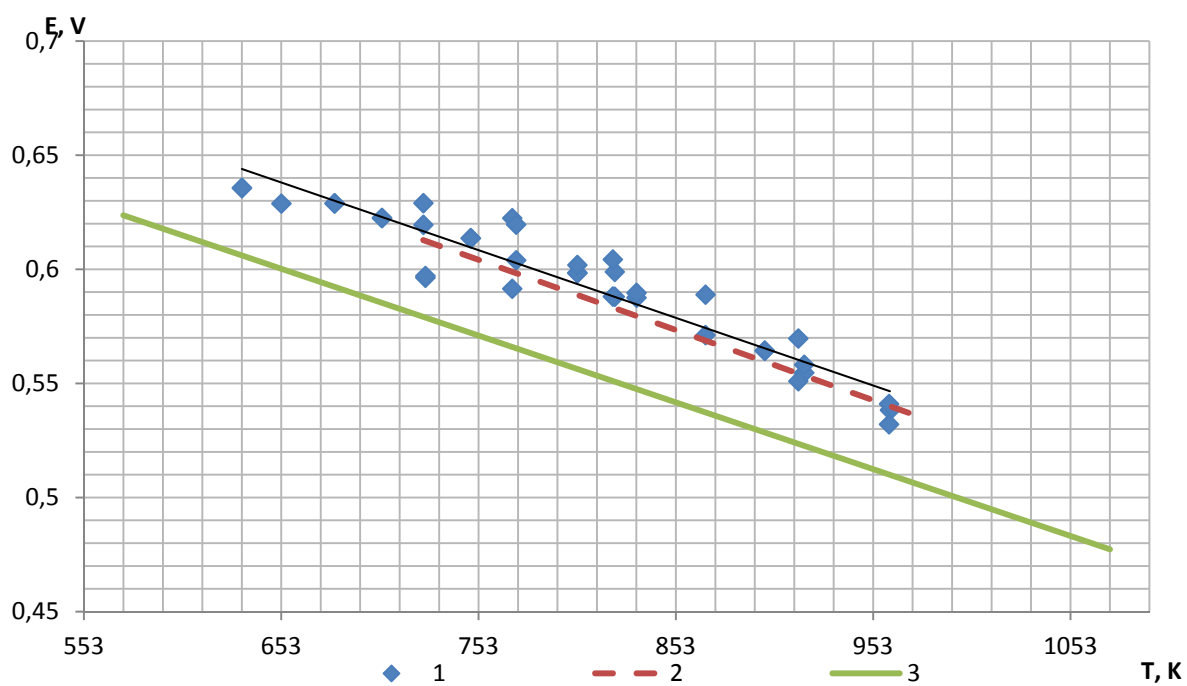
Для дополнительной проверки пригодности электродов был проведен эксперимент по измерению разности потенциалов между металлическим празеодимом и электродами сравнения, состоящих из празеодим-индиевых и празеодим-висмутовых сплавов. Результаты измерений приведены на рисунках 4 и 5.

Из рисунка 4 видно, что температурная зависимость ЭДС сплавов  $Pr+PrIn_3$  в интервале температур 623-973 К адекватно описывается уравнением прямой (7) и удовлетворительно согласуется с данными [2], полученными нами ранее.

$$E_{PrIn_3/Pr} = (0,8317 - 0,0003 \times T) \pm 0,0026; \text{ В} \quad (7)$$

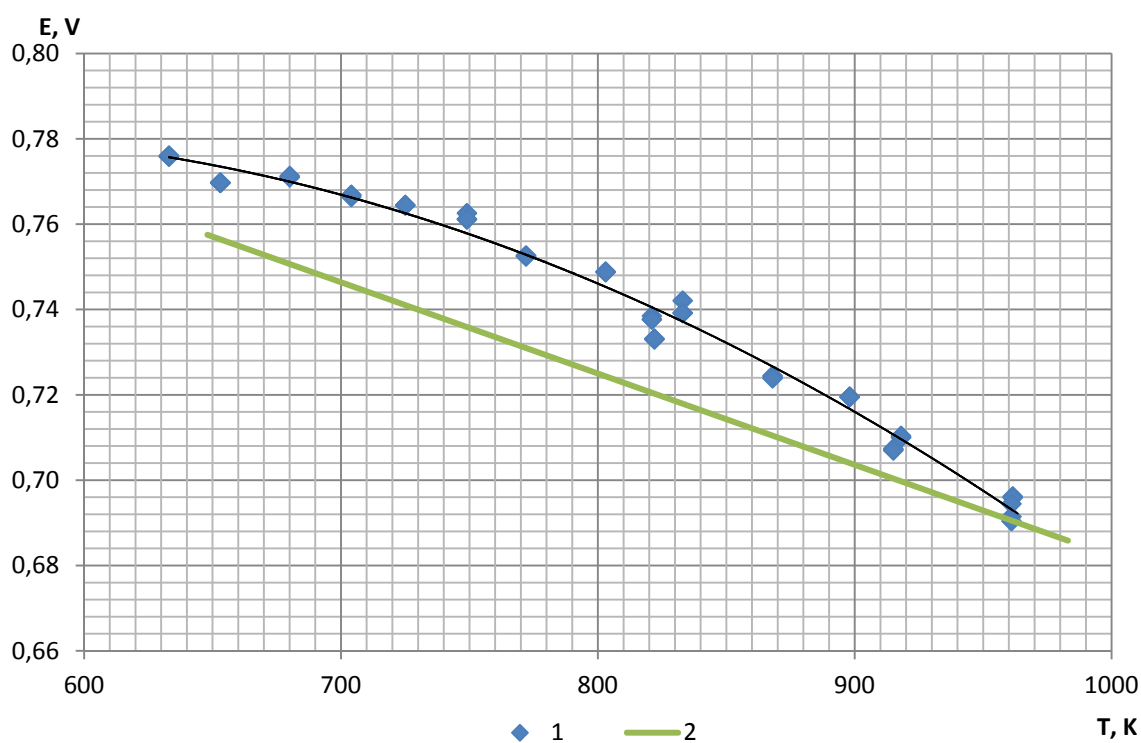
Температурная зависимость ЭДС празеодим - висмутовых сплавы в интервале температур 623-973 К может быть адекватно описана уравнением второго порядка (8). Причины отклонения от линейности  $E$  сплавов  $Pr+PrBi_2$  требуют дальнейшего изучения.

$$E_{PrBi_2/Pr} = (0,654 + 0,0005 \times T - 5 \times 10^{-7} \times T^2) \pm 0,026; \text{ В} \quad (8)$$



1 – н.р., 2 – [4], 3 – [2]

Рисунок 4 – Температурная зависимость ЭДС сплавов  $Pr+PrIn_3$ , измеренных относительно металлического  $Pr$



1 – н.р., 2 – [4]

Рисунок 5 – Температурная зависимость ЭДС сплавов  $Pr+PrBi_2$ , измеренных относительно металлического  $Pr$

Показано, что в качестве электродов сравнения при определении ЭДС сплавов, содержащих празеодим, целесообразно использовать празеодим-индиевые сплавы (с содержанием празеодима не более 10 мас.%). Отклонение температурных зависимостей ЭДС празеодим-висмутовых сплавов от линейности, вероятно связано с изменением их фазового состава, что подтверждается неопределенностью линии ликвидуса на диаграмме состояния *Pr-Bi* [3].

#### 4.2 Определение активности Pr методом ЭДС

Для «привязки» потенциалов насыщенных по празеодиму *Ga-Sn* сплавов к потенциалу металлического празеодима в дополнительном эксперименте в интервале температур 573-1073 К измеряли ЭДС гальванической ячейки (3) в солевом расплаве на основе *(Li-K-Cs)Cl* эвтектики. Измеренные потенциалы показаны на рисунке 6 (линии E1 и E2).

Методом ЭДС была измерена активность празеодима в насыщенных по празеодиму галлий-оловянных сплавах эвтектического состава. Данные эксперимента представлены на рисунке 6.

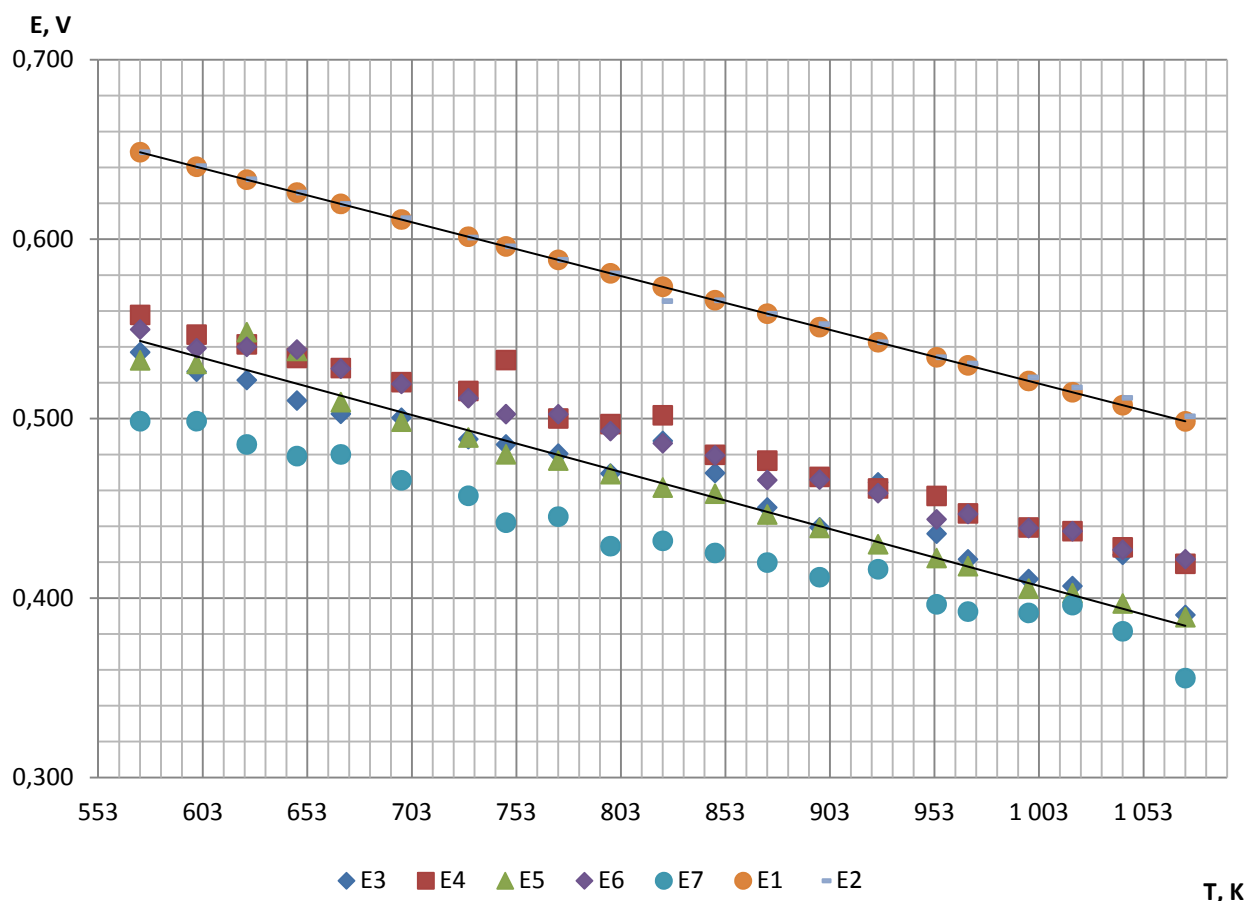


Рисунок 6 - Температурная зависимость ЭДС сплавов *Pr-Ga-Sn*, измеренных относительно металлического *Pr* (E1, E2 – сплавы *Pr+PrIn<sub>3</sub>*, E3, E4, E5, E6 – насыщенные по празеодиму *Ga-Sn* сплавы, измеренные относительно металлического празеодима)

Температурная зависимость ЭДС сплавов Pr+PrIn<sub>3</sub>, и Pr-Ga-Sn в интервале температур 573-1073 адекватно описываются прямыми линиями (9) и (10) соответственно.

$$E_{\text{PrIn}_3/\text{Pr}} = (0,8204 - 0,0003 \times T) \pm 0,0015; \text{ В} \quad (9)$$

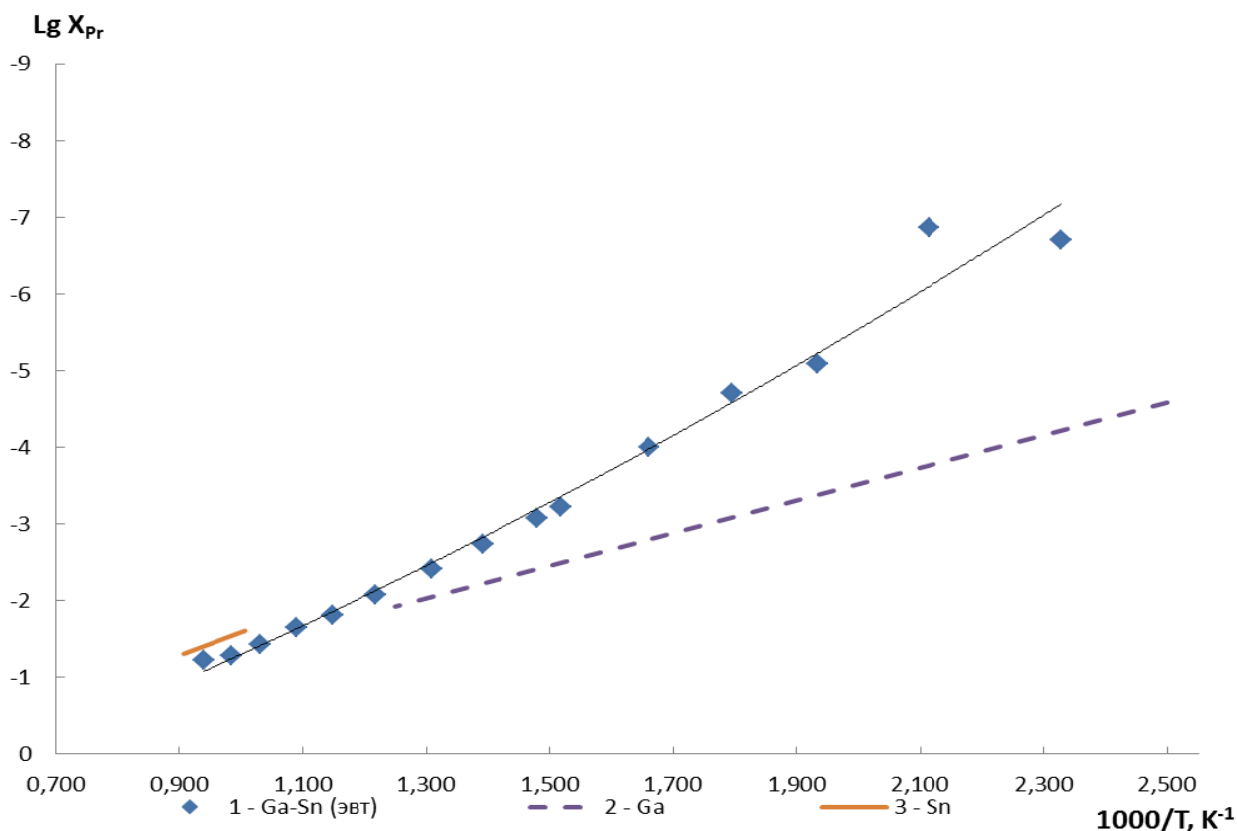
$$E_{\text{Pr-Ga-Sn/Pr}} = (0,7253 - 0,0003 \times T) \pm 0,0022; \text{ В} \quad (10)$$

Активность празеодима в измеряемом интервале температур может быть рассчитана по уравнению (4) и адекватно описывается линейной зависимостью (11):

$$\lg a_{\text{Pr}} = (4,54 - 10966/T) \pm 0,04. \quad (11)$$

### 4.3 Определение растворимости Pr

Данные по растворимости празеодима в эвтектическом галлий-оловянном сплаве приведены на рисунке 7. Растворимость празеодима в интервале температур адекватно описывается уравнением первого порядка (12).



1 – н.р., 2 – [10], 3 – [4]

Рисунок 7 – Температурная зависимость растворимости празеодима в эвтектическом сплаве Ga-Sn



$$\lg X_{Pr} = (3,13 - 4342/T) \pm 0,15 \quad (12)$$

#### 4.4 Расчет коэффициентов активности

Расчет коэффициентов активности празеодима в галлий-оловянном сплаве проведен в соответствии с уравнением (6). Температурная зависимость коэффициентов активности празеодима в интервале температур 573 - 1073 К может быть описана выражением (13):

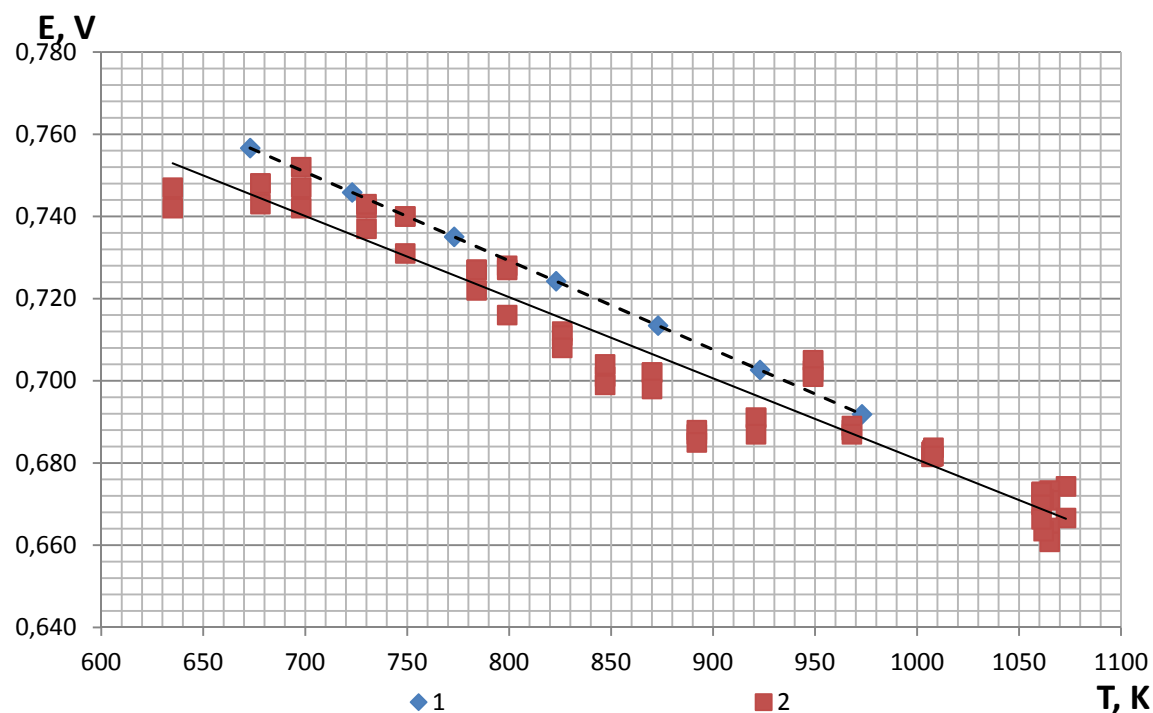
$$\lg \gamma_{Pr} = 1,41 - 6624/T \quad (13)$$

### 5 Определение термодинамических характеристик *Nd* в *Ga-Sn* сплаве

Определение термодинамических характеристик неодима в эвтектическом сплаве на основе галлия и индия проводили аналогично п.4 настоящей работы.

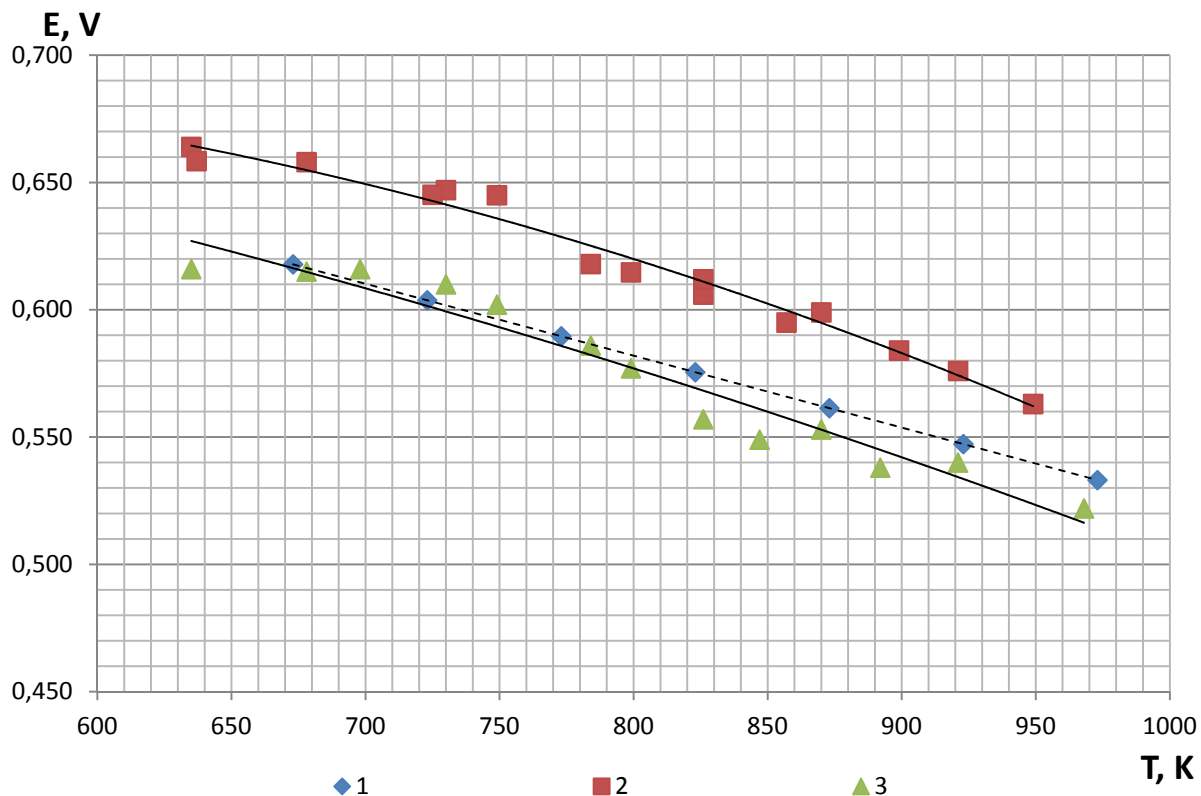
#### 5.1 Выбор электрода сравнения

На рисунках 8 и 9 показаны температурные зависимости разности потенциалов сплавов индия и висмута с неодимом, измеренных относительно металлического неодима.



1 – н.р., 2 – [4]

Рисунок 8 – Температурная зависимость ЭДС сплавов *Nd+NdBi<sub>2</sub>*, измеренных относительно металлического *Nd*



1 – [4], 2 – н.р., 3 – н.р.

Рисунок 9 – Температурная зависимость ЭДС сплавов  $Nd+NdIn_3$ , измеренных относительно металлического Nd

Из рисунка 8 видно, что температурная зависимость ЭДС сплавов  $Nd+NdBi_2$  в интервале температур 623 - 1073 К адекватно описывается уравнением прямой (14) и удовлетворительно согласуется с данными [4].

$$E_{NdBi_2/Nd} = (0,8784 - 0,0002 \times T) \pm 0,0019 \quad (14)$$

Температурные зависимости ЭДС неодим-индиевых сплавов в интервале температур 623-973 К могут быть адекватно описаны уравнениями второго порядка (15), (16). Из рисунка видно, что потенциалы отличаются между собой на 20 мВ и удовлетворительно воспроизводятся между собой. Таким образом в качестве электродов сравнения при изучении систем, содержащих неодим следует использовать неодим-висмутовые сплавы.

$$E_{NdIn_3/Nd} = (0,64 + 0,0003 \times T - 4 \times 10^{-7} \times T^2) \pm 0,01 \quad ; \text{ В} \quad (15)$$

$$E_{NdIn_3/Nd} = (0,73 + 0,0001 \times T - 2 \times 10^{-7} \times T^2) \pm 0,05 \quad ; \text{ В} \quad (16)$$

## 5.2 Определение активности *Nd* методом ЭДС

Определение термодинамических характеристик неодама проводили аналогично п. 4. Результаты измерений представлены на рисунке 10.

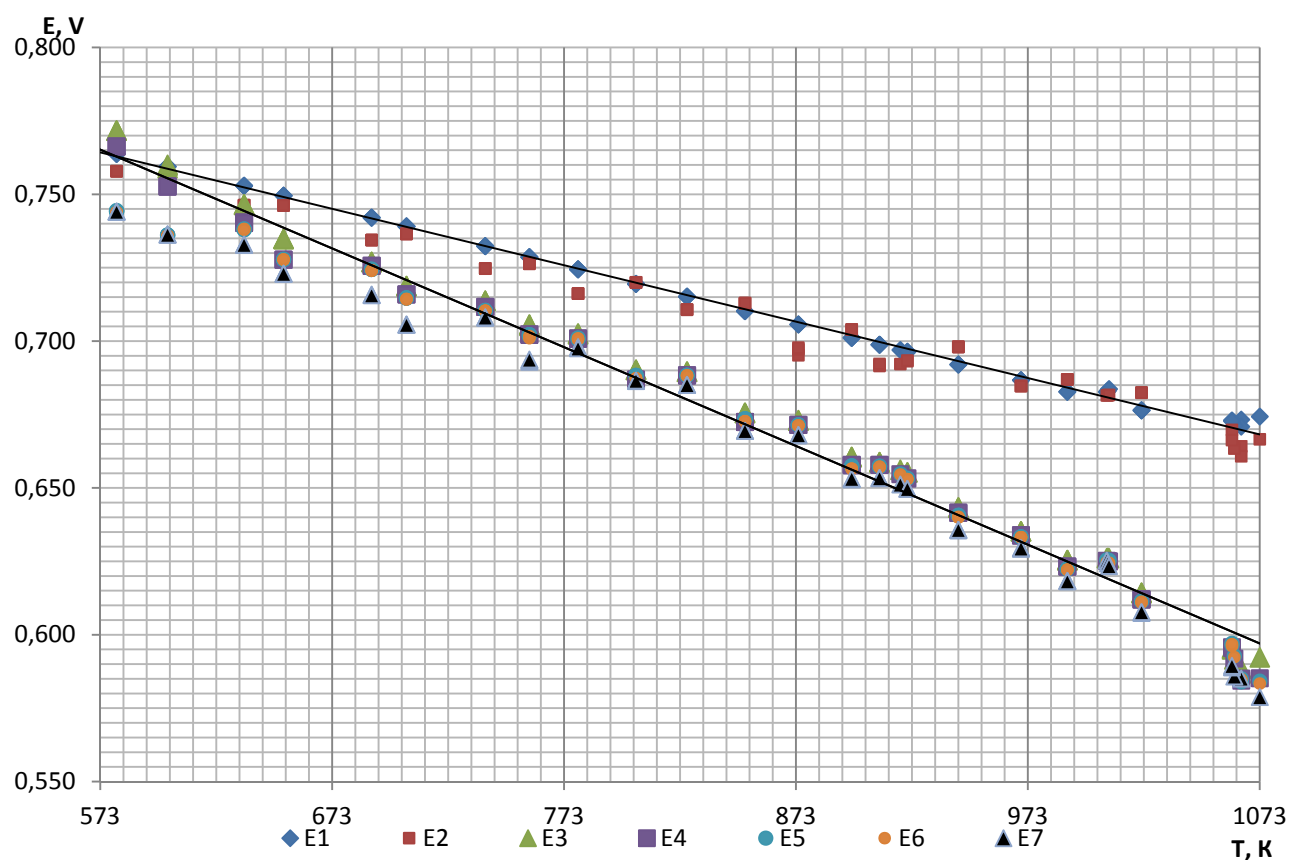


Рисунок 10 - Температурная зависимость ЭДС сплавов *Nd-Ga-Sn*, измеренных относительно металлического *Nd* (E1, E2 – сплавы *Nd+NdBi<sub>2</sub>*, E3, E4, E5, E6 – насыщенные по неодиуму *Ga-Sn* сплавы, измеренные относительно металлического неодама)

Температурная зависимость ЭДС сплавов *Nd+NdBi<sub>2</sub>*, и *Nd-Ga-Sn* в интервале температур 573-1073 адекватно описываются прямыми линиями (17) и (18) соответственно.

$$E_{\text{NdBi}_2/\text{Nd}} = (0,8743 - 0,0002 \times T) \pm 0,0014; \text{ В} \quad (17)$$

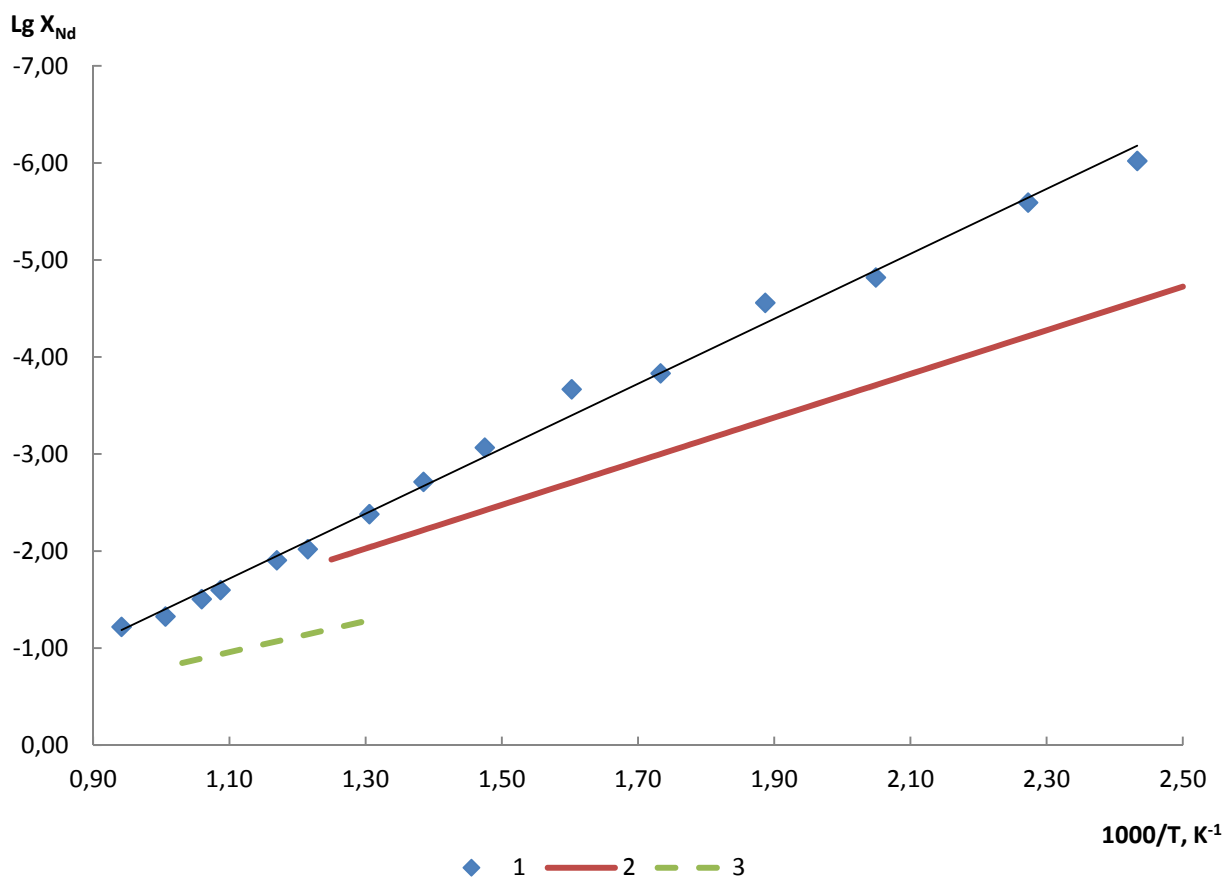
$$E_{\text{Nd-Ga-Sn}/\text{Nd}} = (0,9579 - 0,0003 \times T) \pm 0,0018; \text{ В} \quad (18)$$

Активность неодама в измеряемом интервале температур может быть рассчитана по уравнению (4) и адекватно описывается зависимостью (19):

$$\lg a_{\text{Nd}} = (4,54 - 14483/T) \pm 0,09 \quad (19)$$

### 5.3 Определение растворимости Nd

Растворимость неодима в галлий-оловянном сплаве эвтектического состава измеряли в соответствии с п.2 (аналогично системе *Pr-Ga-Sn*). Результаты измерений представлены на рисунке 11.



1 – н.р., 2 – Ga [10], 3 – Sn [4]

Рисунок 11 – Определение растворимости неодима в галлий-оловянном сплаве эвтектического состава

В интервале температур 423-1073 растворимость неодима может быть описана уравнением первого порядка (20):

$$\lg X_{Nd} = (1,97 - 3347/T) \pm 0,11 \quad (20)$$

### 5.4 Расчет коэффициентов активности

Расчет коэффициентов активности празеодима в галлий-оловянном сплаве проведен в соответствии с уравнением (6). Температурная зависимость коэффициентов активности празеодима в интервале температур 573-1073 К может быть описана выражением (21):

$$\lg \gamma_{Nd} = 2,57 - 11136/T \quad (21)$$

Таким образом, полученные термодинамические характеристики неодима и празеодима в галлий-оловянном сплаве эвтектического состава могут быть положены в основу математического моделирования процесса разделения компонентов облученного ядерного топлива с выделением индивидуальных РЗМ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были определены термодинамические характеристики неодима и празеодима в эвтектических сплавах на основе галлия и олова в интервале температур 573-1073 К, и адекватно описываются уравнениями:

$$\lg a_{Pr} = (4,54 - 10966/T) \pm 0,04.$$

$$\lg \gamma_{Pr} = 1,41 - 6624/T$$

$$\lg X_{Pr} = (3,13 - 4342/T) \pm 0,15$$

$$\lg a_{Nd} = (4,54 - 14483/T) \pm 0,09$$

$$\lg \gamma_{Nd} = 2,57 - 11136/T$$

$$\lg X_{Nd} = (1,97 - 3347/T) \pm 0,11$$

Полученные данные являются фундаментальными, носят справочный характер и могут быть положены в основу технологии пирохимической переработки облученного ядерного топлива, и в частности, для глубокого фракционирования компонентов ОЯТ короткозамкнутого закрытого ядерного топливного цикла. С помощью полученных данных можно рассчитать коэффициенты разделения празеодима и неодима с использованием жидкометаллических электродов в солевых расплавах.

Экспериментальная проверка коэффициентов разделения неодима и празеодима с использованием жидкометаллических электродов на основе галлий-оловянных эвтектических сплавов в солевых расплавах является темой дальнейших исследований.

#### **Список использованных источников:**

- 1) Dedyukhin A.S., Ivanov V.A., Melchakov S.Yu., Shchetinskii A.V., Volkovich V.A., Yamshchikov L.F., Osipenko A.G., Raspopin S.P., Kormilitsyn M.V. Activity coefficients and solubility of lanthanum and praseodymium in Gallium-Indium eutectic alloy. – ECS Transactions. – Vol. 50. – No 11. – P. 507-515 (2012).
- 2) Melchakov S.Yu., Ivanov V.A., Yamshchikov L.F., Volkovich V.A., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Thermodynamics of reaction of praseodymium with gallium-indium eutectic alloy. – Journal of Nuclear Materials – Vol.437. – P. 66-69 (2013).
- 3) ASM Binary Phase Diagrams, Software ASM International. ISBN 0-87170-562-1. (USA, 1996).
- 4) Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Справ. изд.– Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение, 1989. 336 с.
- 5) Дегтярь В.А., Баянов А.П., Внучкова Л.А., Серебренников В.В. Термодинамика жидких празеодим - индиевых сплавов //Ж. физич. химии. – 1971. – Т.45. – вып.7. – С.1816-1817.
- 6) Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Кузьминых В.М. Термодинамические свойства насыщенных растворов празеодима с легкоплавкими металлами // Термодинамические свойства металлических расплавов: Материалы IV Всесоюзного совещания по термодинамике металлических сплавов (расплавы). Часть 2. – Алма-Ата: Издательство «Наука» Казахской ССР. – 1989. – С.67-71.
- 7) Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. Исследование термодинамических свойств празеодим - галлиевых сплавов // Ж. физич. химии. – 1972. – Т.46. – Вып. 4. – С.1051-1052.
- 8) Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П. и др. Термодинамические свойства насыщенных растворов неодима с легкоплавкими металлами // Термодинамика металлических систем / Под ред. Л.Ф. Козина. – Алма-Ата: Наука. – 1979. – Ч.2. – С.72-76.
- 9) Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. Термодинамика взаимодействия галлия с неодимом // Ж. физич. химии. – 1972. – Т.46. – Вып. 4. – С. 1051-1052.
- 10) Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. – М.: Наука. – 1974. – 220с.